

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345944
(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
C08L 1/00
C08L 77/12
C08L101/00
D21H 17/00
D21H 15/02

(21)Application number : 05-158046

(71)Applicant : UNITIKA LTD
HOKUETSU PAPER MILLS.LTD

(22)Date of filing : 04.06.1993

(72)Inventor : MOCHIZUKI MASATSUGU
NISHIO TOSHIYUKI
KAMIHASHI NORIKO
OSAWA TOSHIYA
CHO AKIMITSU

(54) MOLDING MADE OF BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject molding which can be produced in good moldability without detriment to the merits of the constituent pulp or cellulosic fiber.

CONSTITUTION: The production process comprises subjecting 40-95wt.% powder and/or fiber made of a thermoplastic biodegradable resin and having a particle diameter of 800 μ m or below or a fiber length of 50 mm or below to mixing and fibrillation in water to form an aqueous suspension, subjecting this suspension to wet granulation and drying to obtain pellets of a diameter of 30 mm or below, and injection-molding these pellets at 250° C or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3345760

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345944

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 67/00	LNZ			
1/00	LAM			
77/12	LQR			
101/00	LSY			
		7199-3B	D21H 3/02	
		審査請求	未請求	請求項の数2 FD (全5頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平5-158048	(71)出願人	000004503	
(22)出願日	平成5年(1993)6月4日		ユニチカ株式会社	
			兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地	
		(71)出願人	000241810	
			北越製紙株式会社	
			新潟県長岡市西蔵王3丁目5番1号	
		(72)発明者	望月 政嗣	
			京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内	
		(72)発明者	西尾 俊幸	
			京都府宇治市宇治戸ノ内5番地 ユニチカ株式会社宇治工場内	
		(74)代理人	弁理士 大島 道男	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性複合材料からなる成形物およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 パルプまたはセルロース系繊維の長所を損なうことなく、しかも成形性良く製造することのできる生分解性複合材料からなる成形物を提供する。

【構成】 800μm以下の粒径または50mm以下の繊維長を有する熱可塑性の生分解性樹脂からなる粉末および／または繊維40～95重量%とパルプまたはセルロース系繊維60～5重量%とを水中で混合、解繊せしめて、水懸濁液とし、これを湿式造粒・乾燥して得られる直径30mm以下のペレットを、250℃以下で射出成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性の生分解性樹脂中に、実質的に単繊維に解繊されてなる高アスペクト比のパルプまたはセルロース系繊維が5～60重量%含まれてなる生分解性複合材料からなる成形物。

【請求項2】 800 μ m以下の粒径または50mm以下の繊維長を有する熱可塑性の生分解性樹脂からなる粉末および／または繊維40～95重量%とパルプまたはセルロース系繊維5～60重量%とを水中で混合、解繊せしめて、水懸濁液とし、これを湿式造粒・乾燥して得られる直径30mm以下のペレットを、250℃以下で射出成形することを特徴とする生分解性複合材料からなる成形物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に包装材料や家庭雑貨などの分野で使用され、廃棄された後、微生物などの作用により生分解し、地球上の炭素循環系に還る、いわゆる「地球に優しい」生分解性複合材料からなる成形物およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、環境対策として生分解性プラスチックが鋭意開発されているが、まだ高価であり、安易に家庭雑貨などに使用できる価格ではない。また、性能的にも、現在使用されている汎用樹脂と比べて一般的に融点が低いため、耐熱性等の物性面で劣る。特に、剛性や熱変形温度が劣り、家庭雑貨に用いる場合ですら用途を制限せざるを得ないのが実情である。この熱変形温度の改良は鋭意続けられているが、生分解性を損なわずに改良することはこれまで非常に困難であった。たとえば、炭酸カルシウムやタルクのような無機質充填材は増量材として用いられ、コストは下がるが、熱変形温度の改良は不十分である。また、カーボン繊維やガラス繊維は基本的には熱変形温度の改良には効果的であるが、実際に使用する場合に脆いため、コンパウンド時や射出成形の段階において損傷を受け粉末化してしまい、本来の補強効果が著しく損なわれてしまう。また、これらの素材は生分解されないために半永久的に残留蓄積するという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術のコストと熱変形温度に代表されるこれら問題点を、例えば古紙に代表される植物性繊維またはその再生繊維の応用で解決するものである。

【0004】本発明の目的が、環境負荷の少ない新素材の開発であることから、補強繊維そのものも生分解性ないしは自然に生じて自然に帰る、いわゆる地球上の炭素循環系に入るものを選択すべきである。そのなかでも低コストで安易に入手できるものとしてセルロースを主成分とする植物繊維、なかでも木材繊維（または木材パル

プ）、さらに再生原料として既に回収ルートの確立している古紙を原料として検討することは魅力のあることである。

【0005】パルプのような植物繊維を汎用の熱可塑性樹脂に混合する技術は既に公知で、第一次オイルショックのときにはいろいろな形態の植物性繊維が、主に増量の目的で混合された。それが、近年環境問題のクローズアップに伴って再び関心が持たれている。しかし、これらの素材は焼却時の燃焼カロリーが低くなるという以外は、コスト的にも品質的にも特別な魅力はない。

【0006】その決定的理由は、生産技術上の問題として古紙の粉碎とそのハンドリング性、品質上の問題として品質の不安定・不均一性にあり、繊維質充填により本来期待されるべき改質効果が不十分である、ということである。すなわち、従来の方法では古紙を粉碎機で粉碎して適当なニーダーかミキサーで樹脂と混練するのであるが、粉碎した古紙の嵩が膨大でハンドリングに困難を極め、しかも軽いために容易に樹脂の中へ混入してゆかず、所定量の粉碎古紙を混入してしまうには長時間を浪費し、生産性を低下させることになる。さらにこの種の粉碎工程では、古紙では必然的に混入すると考えねばならない異物の除去・精選が困難で、後続する機器の損傷を回避するために充分な精選工程を入れることは更にコストを不利にすることになる。

【0007】また品質的には、まず古紙のように繊維間結合を既に完成している成紙において、湿潤、膨潤など水によって繊維間結合を弛緩させることなく、粉碎することは繊維の切断を余儀なくされ、紙繊維は紙粉化される。この様な粉碎では最も重要な繊維間結合の解繊よりも繊維の切断が優勢となり、繊維間の結束は最後まで残り、成形時の流動性を低下させ、製品の不均一性の原因となる。粉碎古紙の長時間を要する仕込みも品質劣化の原因となり、約200℃の熔融樹脂中の混練では熟履歴が一定にならず、この温度で脆くなった繊維の紙粉化もさらに進行する。

【0008】その結果、本来繊維状であるべき古紙繊維を用いても製品中では紙粉またはそのかたまりとしてしか機能しないことになる。言うまでもなく、補強繊維がマトリックス樹脂中で一定の補強効果を示すためには単繊維によく解繊され、かつ高いアスペクト比を維持することが肝要である。しかるに、従来技術では一定のコストダウンは見込めても既述のとおり熱変形温度の向上はほとんど不可能であった。

【0009】従来技術では、熱可塑性合成樹脂にパルプ等を複合させる場合、熔融状態の樹脂に粉碎したパルプなどを混練して造る。この場合、熔融樹脂は普通200℃位或いはそれ以上のために、パルプ等は混練状態で保有する水分を失い絶乾状態になる。パルプ等の主成分であるセルロースは水が最適の可塑剤であるので、この混練状態ではパルプは可塑性を失い脆くなり、強い剪断力

によって殆ど粉末化してしまう。しかも、使用する粉砕パルプそのものが、既にかなり短繊維化したものであることが多い。それは、成紙を乾燥状態で機械的に粉砕しても、繊維の切断なしに単繊維に解繊することはほとんど不可能であるからである。したがって、この場合、パルプ等を複合化させたとはいえ、製品中に存在するのはほとんど繊維形態をとどめない粉末状のパルプ等で、繊維形態としての高いアスペクト比による補強・改質効果は期待できない。

【0010】

【課題を解決するための手段】一般的に、プラスチックの熱変形温度が関係する特性は剛性の温度依存性であるが、本発明では強化繊維の繊維形態、すなわち高いアスペクト比を維持することによってその改良を図るものである。

【0011】そのためには、パルプ等を構成する単繊維を切断することなしに離解することが不可欠である。それには、先ず親水性高分子であるセルロース繊維を水で充分膨張させて、その繊維間結合を弛緩させてから機械的な剪断力で解繊し、特定の粉末または繊維形状の生分解性樹脂と水中で混合分散後、湿式造粒する方法によるものである。

【0012】すなわち、本発明は $800\mu\text{m}$ 以下の粒径または 50mm 以下の繊維長を有する熱可塑性の生分解性樹脂からなる粉末および／または繊維 $40\sim 95$ 重量%とパルプまたはセルロース系繊維 $60\sim 5$ 重量%とを水中で混合、解繊せしめて、水懸濁液とし、これを湿式造粒・乾燥して得られる直径 30mm 以下のペレットを、 250°C 以下で射出成形することとを特徴とする生分解性複合材料からなる成形物の製造法である。

【0013】また、本発明は熱可塑性の生分解性樹脂中に、実質的に単繊維に解繊されてなる高アスペクト比のパルプまたはセルロース系繊維が $5\sim 60$ 重量%含まれてなる生分解性複合材料からなる成形物である。

【0014】本発明において、使用するパルプまたはセルロース系繊維は、木材からのバージンパルプや古紙から回収したパルプなどのパルプまたは銅アンモニアレーヨン、ビスコースレーヨンや溶剤紡糸レーヨンなどのセルロース系繊維を短くカットした繊維などである。

【0015】本発明において使用する熱可塑性の生分解性樹脂の代表的なものとして、脂肪族ポリエステルが挙げられる。例えば、ポリグリコール酸やポリ乳酸のようなポリ(α -ヒドロキシ酸)からなる重合体またはこれらの共重合体が、また、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリ(β -プロピオラクトン)のようなポリ(ω -ヒドロキシアルカノエート)が、さらに、ポリ-3-ヒドロキシプロピオネート、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-3-ヒドロキシカプロレート、ポリ-3-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-3-ヒドロキシオクタノエート及びこれらとポリ-3-ヒドロキシバリレート

やポリ-4-ヒドロキシブチレートとの共重合体のようなポリ(β -ヒドロキシアルカノエート)が挙げられる。また、グリコールとジカルボン酸の縮重合体からなるものとして、例えば、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンアゼレート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリネオペンチルオキサレートまたはこれらの共重合体が挙げられる。さらに、前記脂肪族ポリエステルと、ポリカプラミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン4.6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン6.6)、ポリウンデカナミド(ナイロン11)、ポリラウラミド(ナイロン12)のような脂肪族ポリアミドとの共縮重合体である脂肪族ポリエステルアミド系共重合体が挙げられる。本発明においては、生分解性を有する熱可塑性樹脂として前述した以外の熱可塑性重合体であっても、それが生分解性を有するものであれば用いることができる。

【0016】これら生分解性熱可塑性樹脂から $800\mu\text{m}$ 以下の粒径の粉末を得るためには、これらの樹脂を溶剤に溶解後、非溶剤中に攪拌しながら沈澱させ、これらを回収後乾燥する方法が一般的であるが、これらに限定されるものではない。また、繊維は溶融紡糸後、 50mm 以下にカットすることにより得ることができる。

【0017】本発明において使用する熱可塑性の生分解性樹脂は、粉末の場合には粒径が $800\mu\text{m}$ 以下で、繊維の場合には繊維長が 50mm 以下であることが必要であり、それを越える場合は水懸濁液に分散しがたく、フロックを形成して均一に混合分散したペレットが得がたいためである。なお、本発明という粉末と繊維の区分はアスペクト比が5未満のものを粉末、5以上のものを繊維という。また、粉末の粒径はその長軸の長さを指す。ここで、アスペクト比とは、繊維の長さを l 、直径を d としたとき、 l/d をいう。

【0018】本発明の熱可塑性の生分解性樹脂とパルプまたはセルロース系繊維との配合割合は $40\sim 95$ 重量%： $60\sim 5$ 重量%であることが必要であって、生分解性樹脂が5重量%未満ではコストの改善や剛性、熱変形温度の品質面での改善が不十分であり、また60重量%を越えるものでは射出成形時の流動性が乏しく、加工性に劣る。

【0019】本発明の生分解性複合材料からなる成形物の製造法において、上記の熱可塑性の生分解性樹脂とパルプまたはセルロース系繊維とよりペレットを製造するには、一般の湿式造粒技術および機械により湿式造粒して、乾燥するが、特に原料調製では樹脂の均一分散に留意すべきで、一般の分散剤はもちろん、油剤や粘剤の適切な選択が肝要である。また、機械的な攪拌も重要で粉末は沈降したり浮上したりしないように、繊維はフロッ

クにならないように攪拌状態をコントロールすることが必要であり、最終的に得られるペレットの粒径としては射出成形機への適用性から30mm以下が望ましい。

【0020】また、得られたペレットの射出成形としては、加工温度を250℃以下とすることが必要であり、それを越える温度では加工時のパルプ等の繊維の熱劣化が著しく、その補強効果が低減する。

【0021】

【作用】本発明では、先ずパルプまたはセルロース系繊維の完全な解繊を考えて旧来の合成樹脂加工技術の手段を断念し、むしろ樹脂の技術分野では忌避物質である水で繊維間結合を緩めることを優先して水中での離解、解繊を基本的前提とした。更に、旧来のコンパウンド樹脂技術分野での常識を越えた高度な複合化の可能性を、湿式造粒過程で使用する生分解性樹脂のサイズ、形態を特定することで可能とした。すなわち、上記の生分解性樹脂の特定された粉末または繊維をパルプと複合させた原料でペレットを構成することで、パルプ等の繊維を実質的に単繊維に開繊されてなる高アスペクト比（パルプの有するアスペクト比を高度に保持している）の繊維とし、その間隙に樹脂の粉末または繊維をマイクロに均一に介在させることができ、しかも後続する射出成形加工工程で充分な流動性や成形加工性を発揮するに充分な樹脂量をペレットに複合させることが可能となったのである。

【0022】このようなペレットでは乾燥または加熱によってもパルプ等の繊維間は充分な隔たりを有し、繊維表面同志で水素結合を形成することはない。したがって、射出成形時にパルプ等の繊維間に介在する生分解性樹脂が熔融、軟化して流動する時は容易に塑性変形を起こすことができ、様々な形状に成形することが可能である。

【0023】

【実施例】次に、実施例によって、本発明を詳述する。
実施例1

叩解した新聞古紙パルプと単糸繊度3デニール、平均カット長5mmのポリカプロラクトン（PCL）繊維を重量比で55/45となるように少量の界面活性剤と共に水中で十分に離解し、パルプとPCL繊維を含む水分散液を形成させ、これから湿式造粒法により乾燥上がりで直径5mm、長さ8mmの円柱状ペレットを製造した。

【0024】次に、このようにして得られたペレットをシリンダー温度180～200℃、射出圧力80kg/cm²で射出成形し、JIS K7207に準じて熱変形温度を測定した結果、表1の結果が得られた。また、引張り試験（JIS K7127）および曲げ試験（JIS K7203）の結果も併せて表1に記す。得られた成形物の引張り強度、引張り弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率などは優れており、成形物におけるパルプとPCL繊維との分散状態は良好であった。

【0025】実施例2

新聞古紙パルプとPCL繊維との使用割合を40/60とする以外は実施例1と同様にして円柱状ペレットを製造し、実施例1と同様にして試験をした結果を表1に示す。得られた成形物の引張り強度、引張り弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率などは優れており、成形物におけるパルプとPCL繊維との分散状態は良好であった。

【0026】比較例1

新聞古紙パルプとPCL繊維との併用に代えてPCL繊維100%を使用して実施例1と同様に円柱状ペレットを製造し、実施例1と同様の試験をした結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
引張り強度 kg/cm ²	3 2 8	2 7 8	1 6 0
弾性率 kg/cm ²	2 4 8 2 0	1 5 5 3 0	2 0 4 7
伸び率 %	1. 9	3. 7	4 0 0
曲げ 強度 kg/cm ²	4 1 6	3 8 7	1 6 1
弾性率 kg/cm ²	3 5 6 8 0	2 5 9 1 0	1 9 6 0
熱変形温度 ℃ (18.6kg/cm ²)	6 2. 8	5 7. 1	4 3. 6

【0028】実施例3

実施例1におけるPCL繊維に代えて、30～60μmのランダムな粒子径のPCL粉末を用いて実施例1と同様に実施した結果、実施例1とほぼ同様な結果が得られた。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、本来生分解性で安価で

あるパルプまたはセルロース系繊維の長所を損なうことなく、しかもパルプまたはセルロース系繊維を実質的に単繊維に解繊されてなる高アスペクト比を保持し、その間隙に樹脂を均一に介在させることができ、成形性良く製造することのできる生分解性複合材料からなる成形物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

D 2 1 H 17/00
15/02

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 神橋 範子

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大澤 壽也

東京都杉並区成田東4-3-35-6

(72) 発明者 張 明光

新潟県長岡市緑町3-59-16

THIS PAGE BLANK (USPTO)